

paraffinartige Materien in der Erde gefunden. Diese wurden von Chemikern und Mineralogen gewöhnlich unter dem Namen: Erdwachs, Ozokerit oder fossiles Paraffin zusammengefasst, untersucht und beschrieben.

Zuerst machte darauf aufmerksam Meyer in der Naturforscher-Versammlung in Breslau 1833. Seine Substanz stammte aus Sianik im Packauer Districte in der Moldau. Glocker gab ihr zuerst den Namen „Ozokerit oder Erdwachs“. Magnus¹⁾ untersuchte ein Stück dieses Ozokerites von Meyer, fand seine Zusammensetzung identisch mit der des ölbildenden Gases oder was dasselbe ist mit Paraffin und überzeugte sich, dass er trotz seiner anscheinenden Gleichförmigkeit ein Gemenge mehrerer Substanzen sein müsse. Schrötter²⁾ untersuchte ebenfalls diesen Ozokerit, und fand dieselbe Zusammensetzung wie Magnus. Schrötter's Substanz schmolz bei der Temperatur des Wachses (also 62°—63° C.), hatte ein specifisches Gewicht von 0,953, den Kochpunkt von 210° C.

Malaguti³⁾ untersuchte den Ozokerit von Zietrisika, fand wieder die Zusammensetzung gleich der des ölbildenden Gases, trennte denselben durch Auflösen in Alkohol in Portionen von einem Schmelzpunkte von 73°—90° C. und des specifischen Gewichtes von 0,845—0,057. Er beobachtete, dass Salpetersäure darauf reagire, indem sich beim Sieden rothe Dämpfe entwickeln, sagt jedoch, dass das Wachs kaum eine Veränderung dadurch erleide. Malaguti macht ganz richtig die Bemerkung, dass der Ozokerit ein Gemenge verschiedener Substanzen sei von ungleicher Löslichkeit in Alkohol, aber gleicher Zusammensetzung, welcher jedenfalls von Paraffin verschieden und vielfacher Anwendung fähig sei.

Laurent untersuchte eine ähnliche Substanz aus dem bituminösen Schiefer von Autun, welche aber einen Schmelzpunkt von 33° C. hatte. Walter⁴⁾ untersuchte ein fossiles Wachs von Trouskawiez in Galizien; es schmolz bei 59° C., hatte einen Kochpunkt über 300° C. und eine Zusammensetzung wie die vorhergehenden. Er hielt es für wirkliches Paraffin.

1) Ann. de Chim. et Phys. LV. 217.

2) Baumgartner's Zeitschrift für Physik und verwandte Wissenschaften. 4. Band 2. Hft. 173.

3) Ann. de Chim. et Phys. 63. 390.

4) Ann. de Chim. et Phys. 1840. 75. 214.

Die fossilen krystallisirten Körper, welche unter den verschiedenen Namen : Scheererit, Hartit, Idrialit, Hatchetin, Middletonit bekannt und untersucht wurden, gehören wohl nicht hierher, weil sie ausser ihren abweichenden Eigenschaften auch eine von dem ölbildenden Gase verschiedene Zusammensetzung besitzen.

Im Herbste vor zwei Jahren übergab Herr Seybel dem Prof. Redtenbacher eine krystallinische, angeblich paraffinartige Substanz zur Untersuchung, welche in der Nähe von Bonn nebst flüssigen Ölen durch Destillation eines bituminösen Schiefers gewonnen wurde. Dieselbe wurde durch Pressen, Auflösen in Schwefelsäure, Abscheiden mit Wasser gereinigt und zeigte nebst ihren paraffinartigen Eigenschaften einen Schmelzpunkt von 55°C . Es ist bekannt, dass diese Substanz nun bei Bonn fabrikmässig im Grossen gewonnen, gepresst, mit Wasserdampf destillirt, zur Erzeugung von Lichtern verwendet wird. Die nachfolgenden Versuche wurden mit der ursprünglichen Substanz vorgenommen, welche nicht in der Fabrik gereinigt, sondern sich aus dem Destillate des bituminösen Schiefers abschied und wie oben bemerkt, durch Pressen, mit Schwefelsäure und Wasser gereinigt war. Im vorigen Sommer erhielt Prof. Redtenbacher von seinem Freunde R. A. Smith in Manchester Nachricht, dass dort Herr Young ebenfalls durch Destillation von Steinkohlen bei mässiger Temperatur Paraffin gewinne und ein Patent auf diese Erzeugung zu nehmen gesonnen sei. Im Jänner laufenden Jahres übersandte Herr Robert Doms in Lemberg dem Prof. Redtenbacher ein Paar Pfunde einer braunen, wachsartigen, erdwachs- oder paraffin-ähnlichen fossilen Substanz, welche in Borystow bei Drohobiez in Galizien vorkommt. Herr Doms schreibt darüber Folgendes: „Sehr häufig in der Nähe unserer Salzformation am Rande der Karpathen kommen mächtige Thonmassen angeschwängert mit Bergtheer, eine Lösung von Ozokerit, Paraffin, Brandharzen und Asphalt in Petrol vor. Die Gewinnung dieses Bergtheers zur späteren Darstellung des Petrols, um solehes anstatt des Camphine's in Lampen zu verbrennen, worauf ich ein Patent für die Monarchie genommen habe, veranlasste mich in Borystow bei Drohobietz einen Schacht abzuteufen, hoffend dieselben Verhältnisse wie in Backu am kaspischen Meere anzutreffen, wo einfache Brunnen ungeheure Mengen Naphta liefern. Wenige Spatenstiche unter der Oberfläche fängt der bituminöse Thon an, der bei einem Schacht, den ich abteufte, in der 7.

und 8. Klafter am meisten mit Bergtheer durchdrungen ist, in welcher Tiefe auch allein der Ozokerit in Ballen in den Thon eingeschlossen vorkam und habe ich bei $\frac{2}{3}$ Kubik-Klafter Erdaushebung 220 Pfund rohen ausgeschmolzenen Ozokerit erhalten, während der Ihnen zukommende im ganz natürlichen Zustande ist. In den unteren Klaftern wird der Thon weniger bitumenreich und habe ich durch Bohrungen bis zur 16. Klafter noch nicht sein Liegendes erreicht.“

Das überschickte Erdwachs war weicher als Wachs; übrigens von wachsartiger Consistenz, schon für sich zwischen den Fingern leicht in jede beliebige Form knetbar und jede Art Eindruck annehmend. Farbe: dunkelschwarzbraun, an dünnen Schichten mit röthlichbraunem Lichte durchscheinend, mit schwachem Dichroismus ins Lauchgrüne in dickeren Schichten undurchsichtig. Glanz: Fettglanz; Geruch: deutlich nach Naphta, kein Geschmack. Specifisches Gewicht bei 25° C. = 0,944, Schmelzpunkt 60° C.

Da diese zwei Arten paraffinartiger Substanzen von Herrn Seybel und Herrn Doms in ihrer Anwendung von Wichtigkeit zu werden scheinen, so veranlasste mich Prof. Redtenbacher dieselben in seinem Laboratorium in chemischer Beziehung etwas näher zu untersuchen.

Da es sich vor Allem um Vergleichung mit Paraffin handelte, hatte Herr von Reichenbach die Güte, ein Stück Paraffin abzugeben, welches er aus Buchenholz dargestellt hatte. Der Schmelzpunkt desselben war 47,5° C., das specifische Gewicht 0,862. In genügender Menge kochenden Alkohols aufgelöst, schied es sich beim Erkalten in reichlicher Menge krystallinisch ab. So wie v. Reichenbach in seiner Original-Abhandlung über Paraffin schon bemerkte, lassen sich unter dem Mikroskope recht deutlich drei verschiedene Arten von Krystallen erkennen. Sie erschienen mir als lange verfilzte Nadeln, als eckige Körner und als perlmutterglänzende Blättchen. Wenn das Paraffin nach und nach aus Alkohol krystallisirt wurde, so liess es sich in mehrere Portionen von verschiedenen Schmelzpunkten trennen. Der in Alkohol löslichste Theil hatte einen Schmelzpunkt von 45° C., die darauf folgenden Portionen von 46,5° C. bis 48° C. Daraus geht hervor, dass das Paraffin in mehrere isomere Kohlenwasserstoffe von verschiedenem Schmelzpunkte durch Alkohol sich spalten lässt.

Auf dieselbe Weise wurde die Substanz von Bonn und die aus Galizien untersucht. Beide lösten sich bei genügender Menge

Alkohols vollständig in demselben auf, nur das aus Galizien liess eine kleine Menge Sand zurück. Beide schieden sich auf dieselbe Weise beim Erkalten der alkoholischen Lösung wie Paraffin ab und zeigten unter dem Mikroskope dieselben drei Arten von Krystallen und zwar zuerst immer die nadelförmigen und eckig körnigen und dann die perlmutterglänzenden Blättchen. Beide liessen sich durch fractionirte Krystallisationen in Körper von verschiedenem Schmelzpunkte trennen, und zwar zeigte die Substanz aus Bonn in 5 verschiedenen Portionen einen Schmelzpunkt von 57° C. bis 61° C.; die von Galizien in 11 verschiedenen Portionen einen Schmelzpunkt von 60° C. bis 65°,5 C. nämlich:

Substanz von Bonn:

	I. Portion.	II.	III.	IV.	V.
Schmelzpunkt	57° C.	58°,5	59°	60°	61° C.

Substanz aus Galizien:

	I. Portion.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Schmelzpunkt	60° C.	60°,5	61°	61°,5	62°	63°
		VII.	VIII.	IX.	X.	XI.
		63°,5	64°	64°,5	65°	65°,5 C.

Beim Verdampfen der letzten Mutterlauge der galizischen Substanz blieb ein steinölartiger Körper zurück. Beide Substanzen zeigten aus Alkohol krystallisirt bei der Analyse die Zusammensetzung des ölbildenden Gases oder des Paraffin. Und zwar gaben:

I. Substanz aus Bonn, welche bei 61° C. schmolz:

0,320 Grm. mit Kupferoxyd und im Sauerstoffstrome verbrannt:

1,011 Grm. Kohlensäure und 0,4135 Wasser.

II. Substanz aus Galizien, bei 61° C schmelzend:

0,393 Grm. Substanz,

1,224 Grm. Kohlensäure und 0,5259 Wasser.

III. Dieselbe bei 65°,5 schmelzend:

0,3281 Grm. Substanz,

1,032 Kohlensäure und 0,422 Wasser.

	Berechnet.	I.	II.	III.
C = 6	— 85,71	— 86,16	— 84,94	— 85,78
H = 1	— 14,29	— 14,36	— 14,87	— 14,29
	<hr/>			
	7	— 100,00		

	Magnus	Schrötter	Malaguti	Walter
C	85,75	86,20	85,8	86,2
H	15,15	13,79	13,7	14,1

Den Kochpunkt dieser Substanzen untersuchte ich nicht, weil es bekannt ist, dass die flüssigen so wie festen Kohlenwasserstoffe von der Zusammensetzung des ölbildenden Gases durch die Destillation ihre Kochpunkte ändern.

Aus den vorhergehenden Versuchen geht hervor, dass die paraffinartigen Substanzen aus Bonn und Galizien, wengleich in der Zusammensetzung und den sonstigen Eigenschaften mit Paraffin übereinstimmend, doch durch ihre Schmelzpunkte von demselben verschieden sind, dass sie so wie das Paraffin selbst Gemenge mehrerer verschiedener isomerer Kohlenwasserstoffe wahrscheinlich von hohen aber verschiedenen Äquivalenten sind.

Die Erfahrung, dass die flüssigen Kohlenwasserstoffe der Fettdestillation mit concentrirter Salpetersäure sich oxydiren und flüchtige fette Säuren liefern, dass ferner die fetten Säuren von hohem Äquivalente durch Salpetersäure, Bernsteinsäure geben, veranlassten mich, dieselbe Reaction mit dem Paraffin von Reichenbach und den Substanzen aus Bonn und Galizien vorzunehmen.

Ich habe jede der Substanzen mit einem grossen Überschusse von concentrirter Salpetersäure übergossen, durch mehrere Tage so lange unter Ersatz der verflüchtigten Säure mit derselben gekocht, bis jede Ölschicht verschwunden war und ein zur Probe herausgenommener Theil der Flüssigkeit mit Wasser sich kaum mehr milchig trübte. Zuletzt wurde die saure Flüssigkeit ziemlich weit eingedampft. Beim Erkalten schied sich aus allen dreien eine reichliche Krystallisation einer weissen Säure in körnigen Krystallen ab. Diese wurde aus Wasser umkrystallisirt und zeigte alle charakteristischen Eigenschaften der Bernsteinsäure.

Die Analyse des Silbersalzes gab folgende Resultate:

- 1) 0,3196 Grm. bernsteinsaures Silberoxyd aus Paraffin von Reichenbach gab:
0,208 Grm. Silber.
- 2) 0,4572 Grm. desselben Salzes gaben, 0,2979 Grm. Silber.
- 3) 0,4887 Grm. desselben Salzes gaben:
0,2605 Grm. Kohlensäure und 0,0543 Grm. Wasser.

- 4) 0,4852 Gr. desselben Salzes gaben:
0,258 Gr. Kohlensäure und 0,0536 Gr. Wasser.
- 5) 0,389 Gr. bernsteinsaures Silberoxyd der Substanz aus Bonn gab:
0,253 Gr. Silber.
- 6) 0,7888 Gr. bernsteinsaures Silberoxyd der Substanz aus Galizien
gaben 0,5127 Gr. Silber.
- 7) 0,7975 Gr. desselben Salzes gaben:
0,430 Gr. Kohlensäure und 0,0918 Gr. Wasser, somit

	berechnet:		gefunden:					
			1	2	3	4	5	6 und 7
C ₈	— 48 —	14,45 —	—	—	14,54	14,50	—	14,70
H ₄	— 4 —	1,20 —	—	—	1,23	1,23	—	1,28
O ₈	— 64 —	19,29 —	—	—	—	—	—	—
2 Ag	— 216 —	65,06 —	65,08	65,00	—	—	65,04	64,997
1 Äq	— 232 —	10,000	bernsteinsaures Silberoxyd.					

Wenn die erste Krystallisation der Bernsteinsäure erhalten wurde, roch die Mutterlauge immer sehr stark nach Butter- und Valeriansäure. Die Menge der Substanz bei dem Reichenbach'schen Paraffin so wie bei der aus Bonn, welche ich zur Disposition hatte, war so klein, dass ich die flüchtigen Producte nicht besonders auffing. Bei der Substanz aus Galizien unterwarf ich ein halbes Pfund der Reaction und erhielt 3 Lothe rohe trockene Bernsteinsäure. Dabei fing ich auch die flüchtigen Producte besonders auf. Die gesammte überdestillirte Salpetersäure wurde zum Theile mit Kalkerde gesättigt und die flüchtigen fetten Säuren abdestillirt. Diese wurden neuerdings mit kohlen-saurem Natron gesättigt und eingedampft. Die concentrirte Lösung dieser Natronsalze war gelb gefärbt von einer kleinen Menge einer Nitro-Verbindung, welche sehr scharfen stechenden Geruch hatte, aber nicht in solcher Menge vorhanden war, dass sie abgeschieden und besonders untersucht werden konnte. Wurde das Natronsalz mit Schwefelsäure zerlegt, so zeigte sich das Glas mit öligen Striemen belegt und es entstand ein sehr starker Geruch nach Butter- und Valeriansäure. Ich habe es für überflüssig gefunden diese so bekannten Säuren besonders zu isoliren und einer Analyse zu unterziehen.

Eine kleine Menge, ein Quentchen des moldauischen Ozokerits, welche ich der Güte des Herrn Directors P a r t s c h verdanke, wurde auf dieselbe Weise mit Salpetersäure behandelt, auch er schien im

Rückstände dieselben Producte zu geben, doch war die Menge zu klein um sichere Versuche damit anstellen zu können.

Das Paraffin von Reichenbach, die paraffinartigen Substanzen aus Bonn so wie aus Galizien geben also mit Salpetersäure dieselben Zerlegungsproducte und zwar solche, welche den Schluss erlauben, dass ursprünglich alle diese Paraffine durch einen Reductionsprocess aus fetten Körpern entstanden sind. v. Reichenbach theilte Prof. Redtenbacher die Beobachtung mit, dass er durch Destillation rindenreicheren Holzes eine grössere Ausbeute an Paraffin erhalten zu haben glaube, wie von blossem Holz. Der Destillations-Process in einer Richtung hin, so wie der Process der Bildung der Steinkohlen und ähnlicher Körper, ist ja doch stets ein und derselbe Reductions-Process.

Über die Darstellung und Zusammensetzung einiger Salze.

Von **Karl Ritter v. Hauer.**

Die nachstehenden Untersuchungen wurden im Laboratorium der k. k. geologischen Reichsanstalt bei verschiedenen Veranlassungen ausgeführt, und wiewohl dieselben mithin in keinem unmittelbaren Zusammenhange stehen, erschien es doch zweckmässig, diese einzelnen Beobachtungen als einen Beitrag zur Charakteristik einiger unorganischer Verbindungen zu sammeln und vereinigt mitzutheilen.

Unterschwelligsaurer Kupferoxydul.

Nach Herschel¹⁾ erhält man durch Fällen von unterschwelligsaurem Kalk mit schwefelsaurem Kupferoxyd, oder durch Digeriren von unterschwelligsaurem Kalk mit kohlen-saurem Kupferoxyd eine farblose, süss schmeckende Auflösung, die mit Ammoniak gesättigt, sich an der Luft bläut, Heinrich Rose²⁾ führt unter den Reactionen welche beim Versetzen der Lösungen von Metallsalzen mit unterschwelligsauren Alkalien stattfinden, bezüglich der Kupfersalze an, dass die letzteren mit wässrigem Einfachlorkupfer in der Kälte einen weissen Niederschlag von Halbelorkupfer geben; mit sauerstoffsaurer

1) L. Gmelin's Handbuch der Chemie, 3. Auflage, 3. Bd., S. 397.

2) Poggendorff's Annalen, 21. Bd., S. 439.